

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-371214

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00
B41M 5/38
C09B 29/42
C09B 67/20
G02B 5/20
G02B 5/22
G03G 9/09

(21)Application number : 2002-
012015

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.01.2002

(72)Inventor : FUJIWARA TOSHIKI
HANAKI NAOYUKI
TANAKA SHIGEAKI
DAIMATSU TEI
YABUKI YOSHIHARU
ICHIJIMA YASUSHI
OGIYAMA KATSUSHI

(30)Priority

Priority number : 2001110457 Priority date : 09.04.2001 Priority country : JP

(54) IMAGE-FORMING COLORING COMPOSITION, INKJET RECORDING INK, INKJET RECORDING METHOD, HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL, COLOR TONER, AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image-forming coloring composition which has a good hue and can form images having high fastness under various use conditions and environmental conditions, an inkjet recording ink and an inkjet recording method, a heat-sensitive recording material, a color toner, and a color filter.

SOLUTION: The image-forming coloring composition comprises an azo dye having an aromatic nitrogen-containing 6-membered heterocycle as the coupling component and the inkjet recording ink and the inkjet recording method use this composition. The heat-sensitive recording material, the color toner, and the color filter are formed of this composition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-371214

(P2002-371214A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	B 2 H 0 0 5
B 4 1 M 5/00			E 2 H 0 4 8
		C 0 9 B 29/42	B 2 H 0 8 6
		67/20	K 2 H 1 1 1
5/38			
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 35 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-12015(P2002-12015)
(22) 出願日 平成14年1月21日 (2002. 1. 21)
(31) 優先権主張番号 特願2001-110457(P2001-110457)
(32) 優先日 平成13年4月9日 (2001. 4. 9)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 藤原 淑記
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(72) 発明者 花木 直幸
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、感熱記録材料、カラートナー、およびカラーフィルター

(57) 【要約】

【課題】 良好な色相を有し、各種使用条件、環境条件下に於いて堅牢性の高い画像を形成可能な、画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法、感熱記録材料、カラートナー、ならびにカラーフィルターの提供。

【解決手段】 芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とするアゾ色素を含有する画像形成用着色組成物、この組成物を用いたインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法、この組成物から形成された感熱記録材料、カラートナー、ならびにカラーフィルターが提供される。

(2)

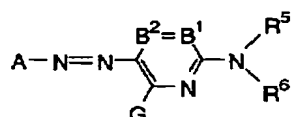
【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とするアゾ染料を含有することを特徴とする画像形成用着色組成物。

【請求項2】 アゾ染料が下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1に記載の画像形成用着色組成物。

一般式(1)

【化1】

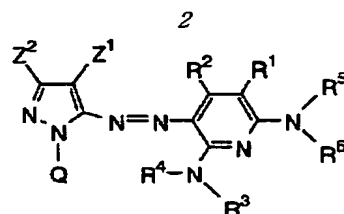


上記一般式(1)中：Aは、5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B¹およびB²は、各々-CR¹=、-CR²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が-CR¹=または-CR²=を表す。R⁵、R⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R¹、R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールチオ基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、またはヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。また、R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成してもよい。

【請求項3】 アゾ染料が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1または2に記載の画像形成用着色組成物。

一般式(2)

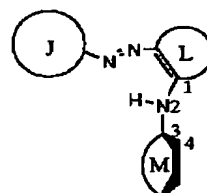
【化2】



一般式(2)中：Z¹は、ハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z²は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。R¹、R²、R⁵、R⁶は、一般式(1)の場合と同義である。R³、R⁴は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。上記Z¹、Z²、R¹～R⁶、Qの各基は、更に置換基を有していてもよい。

【請求項4】 下記一般式(AZ-1)で表されるアゾ染料を含有することを特徴とする画像形成用着色組成物。

【化3】

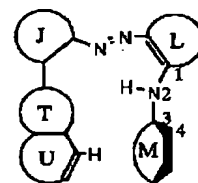


一般式(AZ-1)

式中、J環、L環およびM環は各々5または6員の芳香環を表し、1、2、3および4は原子に定義された番号を表し、この4原子で定義される二面角1-2-3-4が、汎用的に用いられるB3LYP法(密度汎関数法)において6-31G*以上の基底関数を用いて行う量子化学計算によって求められた、エネルギー的に最も安定となる立体構造において45°ないし135°の範囲に計算されることを特徴とする。

【請求項5】 請求項4においてアゾ染料が下記一般式(AZ-2)で表されることを特徴とする画像形成用着色組成物。

【化4】



一般式(AZ-2)

式中、J環、L環、M環、T環およびU環は各々5または6員の芳香環を表し、1、2、3および4は原子に定義された番号を表し、この4原子で定義される二面角1-2-3-4が、汎用的に用いられるB3LYP法(密度汎関数法)において6

(3)

3

-31G*以上の基底関数を用いて行う量子化学計算によって求められた、エネルギー的に最も安定となる立体構造において45°ないし135°の範囲に計算されることを特徴とする。

【請求項6】 前記一般式(AZ-2)で表されるアゾ化合物において、U環は置換または無置換のベンゼン環を表し、T環はチアゾール環、イミダゾール環またはオキサゾール環を表し、U環とT環は縮合可能位置で合わさって縮合環を形成するものとし、J環はそれぞれ置換または無置換のピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ベンゼン環またはピリミドン環を表し、L環はそれぞれ置換または無置換のベンゼン環、ピリジン環、またはピラゾール環を表し、M環は置換または無置換の芳香環、または含窒素6員複素環を表す。1, 2, 3および4は原子に定義された番号を表し、この4原子で定義される二面角1-2-3-4が、汎用的に用いられるB3LYP法(密度汎関数法)において6-31G*以上の基底関数を用いて行うものとする量子化学計算によって求められた、エネルギー的に最も安定となる立体構造において45°ないし135°の範囲に計算されることを特徴とする請求項5に記載の画像形成用着色組成物。

【請求項7】 前記一般式(AZ-1)および(AZ-2)で表されるアゾ色素化合物において、量子化学計算により求められた、エネルギー的に最も安定となる立体構造において、二面角1-2-3-4で定義される角度が60°から120°の範囲にあることを特徴とする請求項4または請求項5に記載の画像形成用着色組成物。

【請求項8】 請求項2～7のいずれかに記載の着色組成物からなることを特徴とするインクジェット記録用インク、感熱記録材料、カラートナー、またはカラーフィルター。

【請求項9】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、請求項8に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香族含窒素複素環アゾ染料を含む画像形成等に用いられる着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、感熱記録材料、カラートナー、およびカラーフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子において、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、カラー画像を

4

記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の着色剤(染料や顔料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な着色剤がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(熔融型)インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス(NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど)に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢であること、なかでも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれている。

【0005】電子写真方式を利用したカラーコピー、カラーレーザープリンターにおいては、一般に樹脂粒子中に着色材を分散させたトナーが広く用いられている。カラートナーに要求される性能として、好ましい色再現域を実現できる吸収特性、特にOver Head Projector(以下OHP)で使用される際に問題となる高い透過性(透明性)、及び使用される環境条件下における各種堅牢性が挙げられる。顔料を着色材として粒子に分散させたトナーが特開昭62-157051号、同62-255956号及び特開平6-118715号等の各公報に開示されているが、これらのトナーは耐光性には優れるが、不溶性であるため凝集しやすく、透明性の低下や透過色の色相変化が問題となる。一方、

(4)

5

染料を着色材として使用したトナーが特開平3-276161号、同7-209912号、同8-123085号等の各公報に開示されているが、これらのトナーは逆に透明性が高く、色相変化はないものの、耐光性に問題がある。

【0006】感熱転写記録は、装置が小型で低コスト化が可能で、操作や保守が容易であること、更にランニングコストが安いこと等の利点を有している。感熱転写記録で使用する着色剤に要求される性能として、好ましい色再現域を実現できる吸収特性、熱移行性と転写後の定着性の両立、熱安定性、得られた画像の各種堅牢性が挙げられるが、従来知られていた着色剤ではこれらの性能をすべて満足するものはない。例えば定着性と耐光性を改良する目的から、熱拡散性色素を予め受像材料中に添加した遷移金属イオンによってキレート形成させる感熱転写記録材料及び画像形成方法が特開昭60-2398号等で提案されているが、形成されるキレート色素の吸収特性は不満足なレベルであり、遷移金属を使用することによる環境上の問題もある。

【0007】カラーフィルタは高い透明性が必要とされるために、染料を用いて着色する染色法と呼ばれる方法が行われてきた。たとえば、被染色性のフォトレジストをパターン露光、現像することによりパターンを形成し、次いでフィルタ色の染料で染色する方法を全フィルタ色について順次繰り返すことにより、カラーフィルタを製造することができる。染色法の他にも米国特許4,808,501号や特開平6-35182号などに記載されたポジ型レジストを用いる方法によってもカラーフィルタを製造することができる。これらの方法は染料を使用するために透過率が高く、カラーフィルタの光学特性は優れているが、耐光性や耐熱性等に限界があり、諸耐性に優れかつ透明性の高い着色剤が望まれていた。一方、染料の代わりに耐光性や耐熱性が優れる有機顔料が用いる方法が広く知られているが、顔料を用いたカラーフィルタでは染料のような光学特性を得ることは困難であった。

【0008】上記の各用途で使用する着色剤には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸収計数が大きいこと等である。

【0009】従来、アゾ染料のカップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン等が広く使用されてきている。これらのカップリング成分により得られる色相の良好なアゾ染料として、特開平11-209673号公報、特許第3020660号明細書等に開示された染料が知られているが、光堅牢性が劣るという問題点を有する。これを改良するものとして最近良好な色相を有し光堅牢性を向上させた着色剤が特願2000-220

6

649号明細書に開示されている。しかしこれらの公報や明細書で知られている着色剤は、何れもオゾンなどの酸化性ガスに対する堅牢性は極めて不十分である。本願に係わる発明者らはオゾン等の酸化性ガスに対して堅牢な着色剤を開発すべく、従来のフェノール、ナフトール、アニリン等のカップリング成分から脱却して、含窒素ヘテロ環化合物をカップリング成分として使用するという考えに至った。これまで、ピリジン、ピラジンをカップリング成分とするアゾ染料に関する特許出願としては、特開昭49-74718号、EP23309号、DE2513949号、DE2832020号、DE2525505号等が知られているが、当時これらの染料をインクジェットなどの画像形成に用いることは知られていなかったばかりか、これらに記載されているアゾ染料では、光、熱、湿度および環境中の活性ガスなどに対しての堅牢性が不十分であり、かつ、マゼンタ染料としては色相も不十分であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与え、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルター、各種繊維の染色のための染色液などの調製に好ましく用いることができる画像形成用着色組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することにある。本発明の他の目的は、光堅牢性に優れ、色相が鮮な画像を与える感熱記録材料を提供することにある。本発明の他の目的は、光堅牢性に優れ、忠実な色再現と高いOHP品質を示すカラートナーを提供することにある。本発明のさらなる他の目的は、色再現性および光堅牢性に優れるカラーフィルターを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相を有し、且つ光およびオゾンに対する堅牢性の高い染料を目指して各種染料化合物誘導体を詳細に検討したところ、芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とするアゾ染料によって上記問題点を解決可能であることを見出した。即ち、本発明によれば下記構成の画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、感熱記録材料、カラートナーおよびカラーフィルターが提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とするアゾ染料を含有することを特徴とする画像形成用着色組

(5)

7

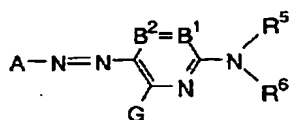
成物。

2. アゾ染料が下記一般式(1)で表されることを特徴とする上記1に記載の画像形成用着色組成物。

一般式(1)

【0012】

【化5】



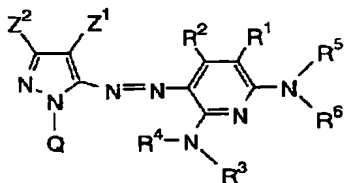
【0013】上記一般式(1)中：Aは、5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B¹およびB²は、各々-CR¹=、-CR²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が-CR¹=または-CR²=を表す。R⁵, R⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R¹, R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールチオ基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、またはヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。また、R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成してもよい。

3. アゾ染料が下記一般式(2)で表されることを特徴とする上記1または2に記載の画像形成用着色組成物。

一般式(2)

【0014】

【化6】



【0015】一般式(2)中：Z¹は、ハメットの置換

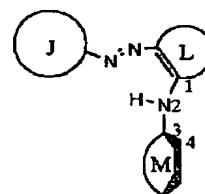
8

基数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z²は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。R¹, R², R⁵, R⁶は、一般式(1)の場合と同義である。R³, R⁴は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。上記Z¹, Z², R¹～R⁶, Qの各基は、更に置換基を有していてもよい。

4. 下記一般式(AZ-1)で表されるアゾ染料を含有することを特徴とする画像形成用着色組成物。

【0016】

【化7】



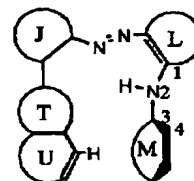
一般式(AZ-1)

【0017】式中、J環、L環およびM環は各々5または6員の芳香環を表し、1, 2, 3および4は原子に定義された番号を表し、この4原子で定義される二面角1-2-3-4が、量子化学計算によって求められた、エネルギー的に最も安定となる立体構造において45°ないし135°の範囲に計算されることを特徴とする。二面角を求めるための量子化学計算は、汎用的に用いられるB3LYP法(密度汎関数法)において6-31G*以上の基底関数を用いて行うものとする。

5. 上記4においてアゾ染料が下記一般式(AZ-2)で表されることを特徴とする画像形成用着色組成物。

【0018】

【化8】



一般式(AZ-2)

【0019】式中、J環、L環、M環、T環およびU環は各々5または6員の芳香環を表し、1, 2, 3および4は原子に定義された番号を表し、この4原子で定義される二面角1-2-3-4が、量子化学計算によって求められた、エネルギー的に最も安定となる立体構造において45°ないし135°の範囲に計算されることを特徴とする。二面角を求めるための量子化学計算は、汎用的に用いられるB3LYP法(密度汎関数法)において6-31G*以上の基底関数を用いて行うものとする。

(6)

9

6. 前記一般式 (AZ-2) で表されるアゾ化合物において、U環は置換または無置換のベンゼン環を表し、T環はチアゾール環、イミダゾール環またはオキサゾール環を表し、U環とT環は縮合可能位置で合わさって縮合環を形成するものとし、J環はそれぞれ置換または無置換のピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ベンゼン環またはピリミドン環を表し、L環はそれぞれ置換または無置換のベンゼン環、ピリジン環、またはピラゾール環を表し、M環は置換または無置換の芳香環、または含窒素6員複素環を表す。1, 2, 3および4は原子に定義された番号を表し、この4原子で定義される二面角1-2-3-4が、量子化学計算によって求められた、エネルギー的に最も安定となる立体構造において45°ないし135°の範囲に計算されることを特徴とする、上記5に記載の画像形成用着色組成物。二面角を求めるための量子化学計算は、汎用的に用いられるB3LYP法（密度汎関数法）において6-31G*以上の基底関数を用いて行うものとする。

7. 前記一般式 (AZ-1) および (AZ-2) で表されるアゾ色素化合物において、量子化学計算により求められた、エネルギー的に最も安定となる立体構造において、二面角1-2-3-4で定義される角度が60°から120°の範囲にあることを特徴とする、上記4および5に記載の画像形成用着色組成物。

8. 上記2～8のいずれかに記載の着色組成物からなることを特徴とするインクジェット記録用インク、感熱記録材料、カラートナー、またはカラーフィルター。

9. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、上記8に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【アゾ染料】まず、本発明における上記一般式 (1) で表されるアゾ染料について詳細に説明する。一般式

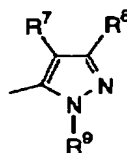
(1) において、Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH2の残基を表す。該5員複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。好しくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していてもよい。なかでも、下記一般式 (a) から (f) で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0021】

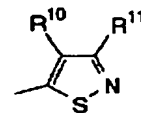
10

【化9】

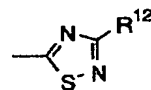
一般式(a)



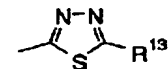
(b)



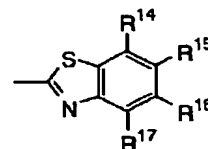
(c)



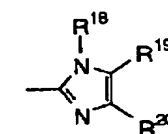
(d)



(e)



(f)



【0022】上記一般式 (a) ～ (f) のR⁷～R²⁰は、後に説明する置換基G、R¹、R²と同じ置換基を表す。

上記一般式 (a) ～ (f) のうち、好ましいのは一般式 (a)、(b) で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式 (a) で表されるピラゾール環である。B¹およびB²は、各々-CR¹=、-CR²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が-CR¹=または-CR²=を表すが、各々-CR¹=、-CR²=を表すものがより好ましい。R⁵、R⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。R⁵、R⁶で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルおよびアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。ただし、R⁵、R⁶が同時に水素原子であることはない。

【0023】G、R¹、R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカル

(7)

11

ルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0024】Gで表される好ましい置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基、アリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールチオ基、およびヘテロ環チオ基が挙げられ、より好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、またはアシルアミノ基であり、なかでも水素原子、アリールアミノ基、アミド基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0025】R¹、R²で表される好ましい置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基およびシアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。R¹とR⁵あるいはR⁵とR⁶が結合して5〜6員環を形成してもよい。A、R¹、R²、R⁵、R⁶、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、R¹、R²で挙げた置換基を挙げることができる。一般式(1)で表されるアゾ染料が水溶性染料である場合には、A、R¹、R²、R⁵、R⁶、G上のいずれかの位置に置換基としてイオン性親水性基をさらに有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、および4級アンモニウム基等が含まれる。該イオン性親水性基としては、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であつてもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0026】以下、G、R¹、R²で表される置換基について詳しく説明するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0027】本明細書において、脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1〜20であることが好ましく、

12

1〜16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0028】本明細書において、芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6〜20であることが好ましく、6〜16がさらに好ましい芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm- (3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0029】カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0030】アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2〜12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0031】アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7〜12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0032】アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1〜12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例に

(8)

13

は、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0033】アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0034】アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0035】アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0036】カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0037】アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基の置換基は、さらに置換基を有していてもよい。無置換のアミノ基は含まれない。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0038】アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ基および3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

14

【0039】ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0040】スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0041】アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0042】アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0043】アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホニルアミノ基の例には、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、および3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0044】アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1～12のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0045】アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメタンスルホニル基およびフェニルスルホニル基をあげることができる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメタンス

(9)

15

ルフィニル基およびフェニルスルフィニル基をあげることができる。

【0046】スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0047】本発明において、特に好ましいアゾ染料は、上記一般式(2)で表されるものである。式中、 Z^1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。 Z^1 は σ_p 値が0.30~1.0の電子吸引性基であるのが好ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、なかでも、炭素数2~12のアシル基、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数1~12のカルバモイル基及び炭素数1~12のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0048】 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 は、一般式(1)の場合と同義である。 R^3 、 R^4 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。なかでも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキル及びアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。 Z^2 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。 Q は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。なかでも、 Q は5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。この5~8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。そのなかでも、特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子および炭素原子が挙げられる。5~8員環の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げらる。

【0049】一般式(2)で説明した各基は更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(1)で説明した置

16

換基、 G 、 R^1 、 R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0050】ここで、置換基 Z^1 に関連して、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいふまでもない。また、本発明の一般式(1)および(2)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明において、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0051】ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基))を例として挙げることができる。ハメット σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、*n*-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。

【0052】ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*、*N*-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタ

(10)

17

クロロフェニル)、および複素環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げることができる。σ p 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0053】前記一般式(1)で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

(イ) R⁵およびR⁶は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、R⁵およびR⁶が共に水素原子であることは無い。

(ロ) Gは、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アミド基である。

(ハ) Aは、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチア *

18

*ゾール環であり、さらに好ましくはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

(ニ) B¹およびB²は、それぞれ-CR¹=、-CR²=であり、そしてこれらR¹、R²は、各々好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルキル基である。

【0054】尚、一般式(1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0055】前記一般式(1)で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0056】

【表1】

染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			

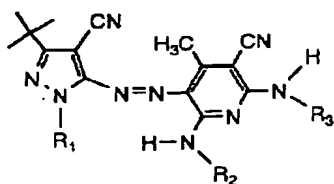
【0057】

【表2】

(11)

19

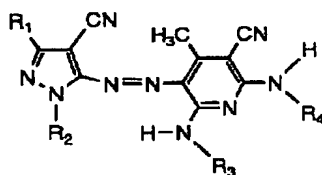
20



染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-6			
a-7			
a-8			
a-9			
a-10			

【0058】

* * 【表3】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				

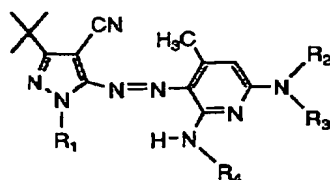
【0059】

【表4】

(12)

21

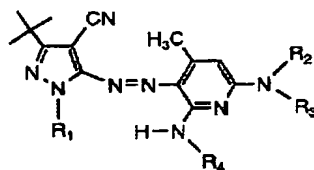
22



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-16				
a-17		-SO ₂ CH ₃		
a-18		-COCH ₃	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
a-19				
a-20		-SO ₂ CH ₃		C ₈ H ₁₇ (t)

【0060】

* * 【表5】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-21				
a-22				
a-23				
a-24				
a-25				

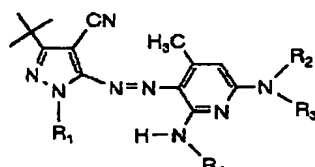
【0061】

【表6】

(13)

23

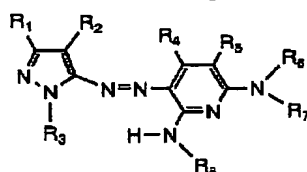
24



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-26				
a-27				
a-28				
a-29				

【0062】

* * 【表7】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-30		CN		H	CONH ₂	SO ₂ CH ₃		
a-31		Br		COOEt	H		C ₈ H ₁₇ (t)	COCH ₃
a-32		SO ₂ CH ₃		CONH ₂	H			CO-
a-33		CN		H	H			SO ₂ CH ₃

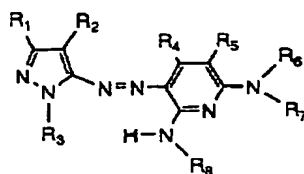
【0063】

【表8】

(14)

25

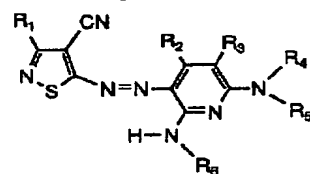
26



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-34		Br		H	CONH ₂			
a-35		CN		CH ₃	H			
a-36		CN		CH ₃	CN	H		

【0064】

* * 【表9】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-2	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-3	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
b-4	CH ₃	CH ₃	H	H		
b-5	CH ₃	H	CN	H		

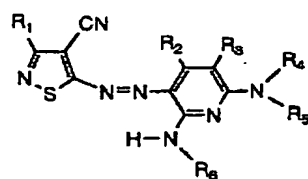
【0065】

【表10】

(15)

27

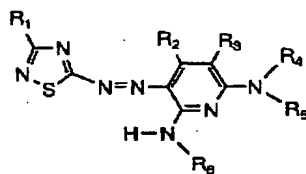
28



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-6	CH ₃	CH ₃	H			
b-7	CH ₃	CH ₃	H			
b-8	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃		

【0066】

* * 【表11】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1	-SCH ₃	CH ₃	CN	H	C ₈ H ₁₇ (t)	
c-2		H	CONH ₂	H		
c-3	-S-CH ₂ -SO ₃ K	CH ₃	H			
c-4	-CH ₃	CH ₃	H			
c-5		H	H			C ₈ H ₁₇ (t)

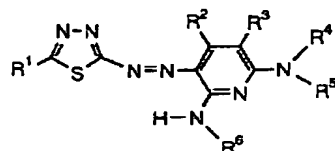
【0067】

【表12】

(16)

29

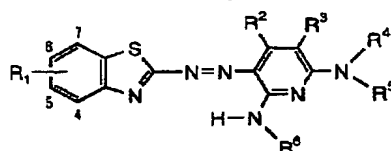
30



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
d-1	Me	CH ₃	CN	H		
d-2	Me	CH ₃	CN	H		
d-3	Me	H	H			
d-4	Ph	CH ₃	CONH ₂	H		
d-5	Ph	CH ₃	H			

【0068】

* * 【表13】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
e-1	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
e-2	5,6-diCl	H	H			
e-3	5,6-diCl	CH ₃	H			COCH ₃
e-4	5-CH ₃	H	CN	H		
e-5	5-NO ₂	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃		

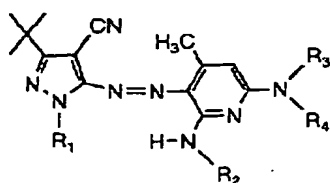
【0069】

40 【表14】

(17)

31

32



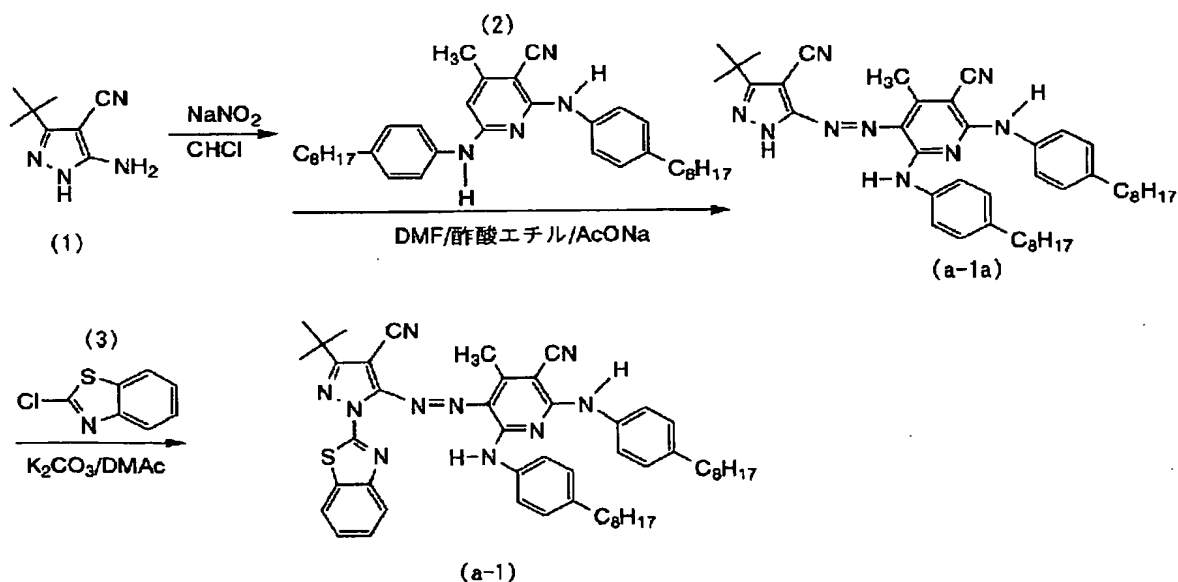
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
f-1				
f-2				
f-3				
f-4				
f-5				

【0070】以下に一般式(1)で表されるアゾ染料の合成例を挙げる。

* 【0071】
【化10】

〔合成例1〕：染料(a-1)の合成
色素(a-1)の合成

*



【0072】＜中間体(a-1a)の合成＞5-アミノ-3-tert-ブチル-4-シアノピラゾール(1) 8 g (48.7mmol)、濃塩酸15ml、水50mlを内温5度で撹拌

し、亜硝酸ナトリウム3.36 g (48.7mmol)を10分間で分割添加した。そのまま10分間撹拌後、カップリング成分(2) 21.3 g (40.6mmol)に酢酸ナトリウム50 g、DMF (ジメ

(18)

33

チルホルムアミド) 50ml、酢酸エチル50mlを加えて攪拌し、内温5度に冷却してあった三つ口フラスコに上記ジアゾニウム塩を10分間で加えた。ジアゾニウム塩添加後、さらに反応液をそのまま30分攪拌した後、飽和食塩水300mlを加え、析出した染料(a-1a)を濾別した。収量24.2g、収率85%。

<染料(a-1)の合成>染料(a-1a)14.0g(20mmol)に、ヘテリル化剤(3)4.4g(26mmol)、炭酸カリウム2. * 色素(b-1)の合成

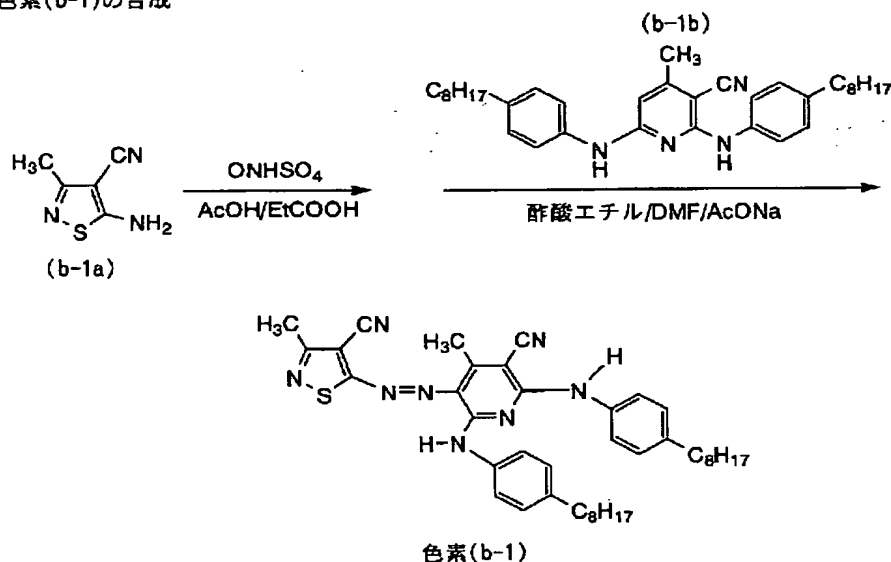
34

* 8g、DMAc50mlを加え、100℃で1時間加熱攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、飽和食塩水200mlを加え、析出した染料(a-1)を濾別した。さらにこの粗結晶をアセトニトリルで再結晶した。収量16.7g、収率80%。 $\lambda_{\max}=545\text{nm}$ (DMF溶液) $m/z(\text{posi})=834$

【0073】[合成例2]:染料(b-1)の合成

【0074】

【化11】



【0075】化合物(b-1a)1gを酢酸/プロピオン酸=2/3(v/v)の混合溶媒3.8mlに分散させ、0℃に冷却し、この分散液にニトロシル硫酸(41%含有液)2.21gを徐々に加えた。反応液を1時間攪拌した。一方、化合物(b-1b)1.05gをジメチルホルムアミド14ml、酢酸エチル6mlの混合溶媒に溶解させ、さらに酢酸ナトリウム2.5gを加え、0℃に冷却させた。このb-1bの懸濁液にさきほどの※

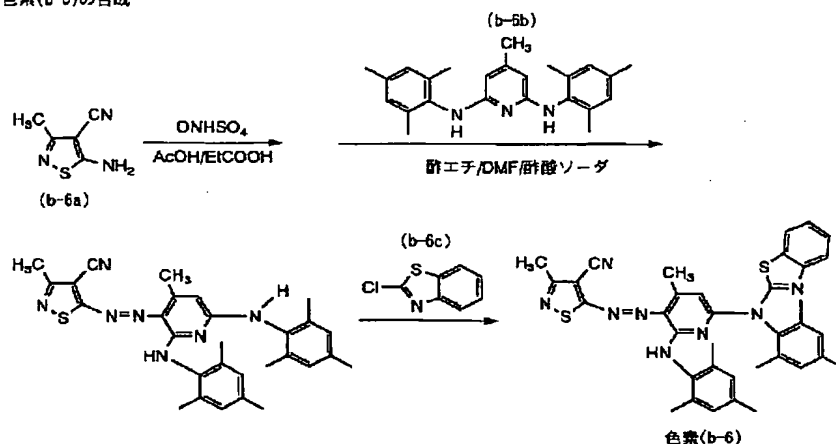
色素(b-6)の合成

※ b-1aのジアゾ液を徐々に滴下し、滴下終了後、さらに2時間反応させた。反応終了後、水を加え、析出した結晶を濾過後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、染料(b-1)を750mg得た。収率57.7%、 $\lambda_{\max}=545\text{nm}$ 。

【0076】[合成例3]:染料(b-6)の合成

【0077】

【化12】



【0078】化合物(b-6a)1gを酢酸/プロピオン酸=2/3(v/v)の混合溶媒3.8mlに分散さ

せ、0℃に冷却し、この分散液にニトロシル硫酸(41%含有液)2.21gを徐々に加えた。反応液を1時間

(19)

35

攪拌した。一方、化合物 (b-6b) 1.0 g をジメチルホルムアミド 15 ml、酢酸エチル 5 ml の混合溶媒に溶解させ、さらに酢酸ナトリウム 2.5 g を加え、0℃に冷却させた。この化合物 (b-6b) の懸濁液にさきほどの化合物 (b-6a) のジアゾ液を徐々に滴下し、滴下終了後、さらに2時間反応させた。反応終了後、水を加え、析出した結晶を濾過した。さらにこの粗結晶をジメチルホルムアミド 10 ml に溶解させ、炭酸カリウム 560 mg、2-クロロベンゾチアゾール (b-6c) 1.3 g を加え、110℃で1時間反応させた。反応終了後、水を加え、析出した粗結晶を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、染料 (b-6) を 700 mg 得た。収率 58.6%、 $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$ 。

【0079】一般式 (1)、(2)、(AZ-1)、(AZ-2) で表されるアゾ染料 (以下、「本発明の染料」ともいう) の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等があり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、CCDなどの固体撮像素子やLCD、PDP等のディスプレイで用いられるカラー画像を記録・再現するためのカラーフィルター、各種繊維の染色の為の染色液にも適用できる。本発明の染料は、その用途に適した溶解性、分散性、熱移動性などの物性を、置換基で調整して使用する。また、本発明の染料は、用いられる系に応じて溶解状態、乳化分散状態、さらには固体分散状態でも使用することができる。

【0080】一般式 (AZ-2) において芳香環または複素環が置換基を持つとき置換基の例としては一般式 (1) においてGについて説明済みの置換基の例、および一般式 (2) において、R1およびR2について説明済みの例があげられる。

【0081】本発明によって定義される2面角を求めるための量子化学計算 (分子軌道計算ともいわれる) は、本発明では、非経験的分子軌道法 (ab initio MO法) の中で、汎用的に用いられるB3LYP法 (密度汎関数法) において6-31G*以上の基底関数を用いて行うものとする。B3LYP法は厳密には密度汎関数法とハートレーフォック法をハイブリッド化した方法でハイブリッド法ともいわれ、例えば米国、Gaussian社のプログラムパッケージソフトであるGaussian98を用いて計算することができる。量子化学計算の理論を一言でいうと、電子の運動エネルギー、電子同士の相互作用、電子と原子核との相互作用、原子核同士の相互作用を分子全体について計算し、全体のエネルギーが最も低くなる立体構造を求めること

36

ができる計算手法である。エネルギーが最も低い立体構造とは、簡単にいえば、その立体構造で分子が存在することを意味する。理論に関する詳細は、単行本として、米沢貞次郎他著「量子化学入門 (上、下)」(化学同人、1983年発行)、務台潔著「量子化学・分子軌道法入門」(昭晃堂、1991年発行)、広田穰著「分子軌道法」(裳華房、1999年発行) および、Tim Clark著、大沢映二ほか共訳「計算化学ガイドブック 3大分子計算プログラムの解説」(丸善、1988年発行)、など多数のテキストが市販されている。

【0082】本発明外の化合物であるが計算については例えば以下の報告文が知られている。ジャーナルオブフィジカルケミストリー (Journal of Physical Chemistry) A, 2001年発行1214ページ (米国化学会)。この報告は、B3LYP法により6-31G*の基底関数を用いて計算が行われている例である。量子化学計算において、方法 (例えば密度汎関数法、ハートレーフォック法)、および基底関数 (例えば6-31G*、3-21G) として何を用いるかによって計算の精度が依存するが、本発明ではB3LYP法 (密度汎関数法) において6-31G*以上 (例えば6-31G*、6-31+G*、6-31G**、または6-311G*) の基底関数を用いたとき、得られた立体構造の2面角1-2-3-4が、45° ないし135°、より好ましくは60° ないし120° のとき、一般式 (AZ-1) で表されるアゾメチン色素の性能が優れることを見出した。すなわちこの2面角が直角に近いほど (2面角の絶対値が90° に近いほど)、色素の吸収スペクトルにおいて、吸収バンドの幅が狭く色相として好ましいことを見出した。これは色素の基本性能として重要である。また、この2面角が直角に近いほど発色団の剛直性が高まると予想され、色素の堅牢性においても有利となると推定した。

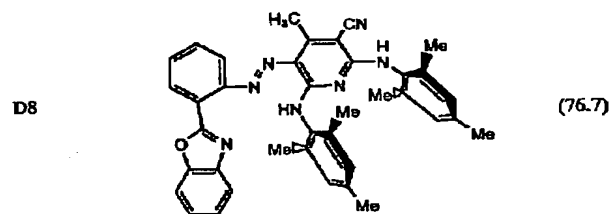
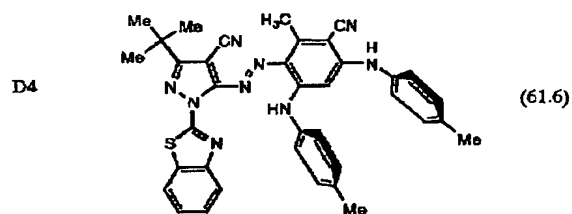
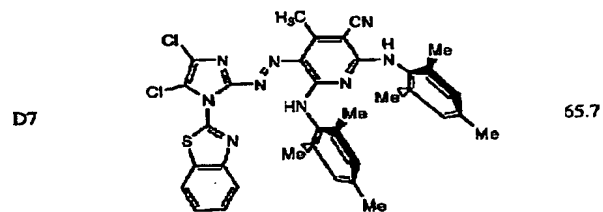
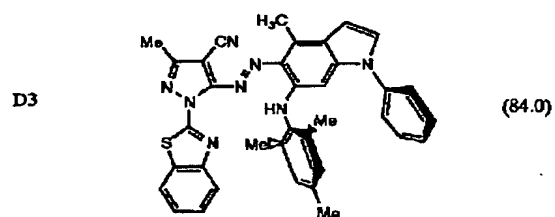
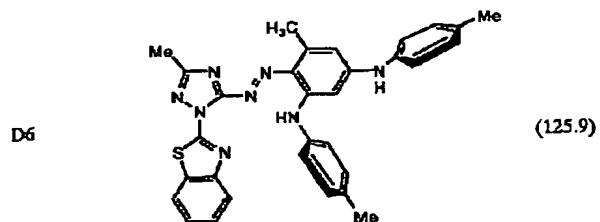
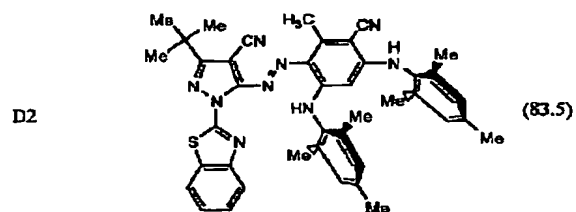
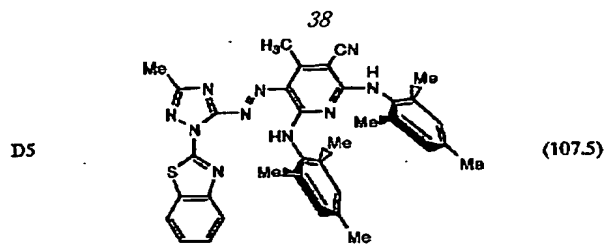
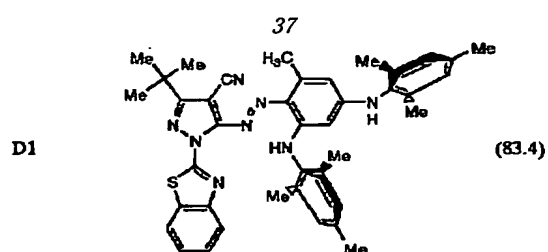
【0083】量子化学計算は、最近では、ワークステーションまたはパソコンでも計算できるようになり、化学計算の分野では研究ツールとして常用されるようになってきている。ただし、分子が大きいと計算時間がかかり、重要な部分以外はモデル化して計算する場合もある。例えば長鎖アルキル基はメチル基に置き換えてもよく、同様に長鎖アルコキシ基はメトキシ基に置き換えられる。同様な置き換えは随時行ってもよい。以下に具体的な例で説明する。一般式 (AZ-1) において定義された2面角は、以下においてカッコ内数字 (度) で示す。以下でREF1およびREF2は比較のため計算した本発明以外の例である。Dで始まる番号の色素は本発明のアゾ色素化合物である。以下の計算結果はいずれも米国Gaussian社のプログラムパッケージを用いて、B3LYP法により6-31G*の基底関数で計算した結果である。ただし本発明はこれらに限定されるものではない。

【0084】

【化13】

50

(20)



【0085】
【化14】

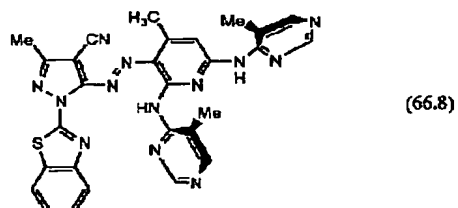
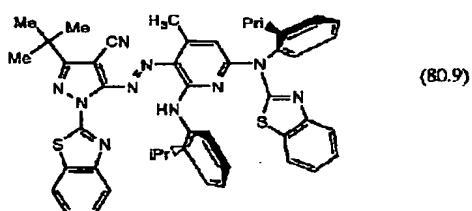
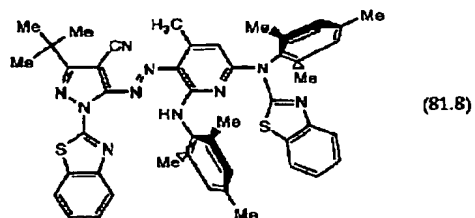
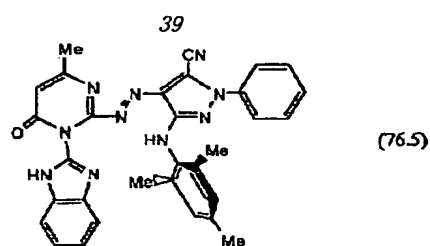
【0086】
【化15】

(21)

40

【 0 0 8 7 】

【化 1 6】

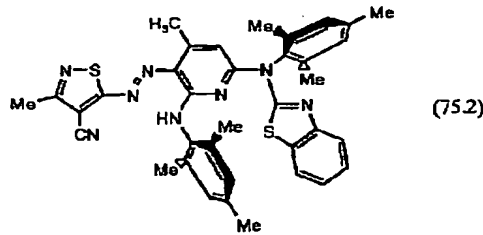


(22)

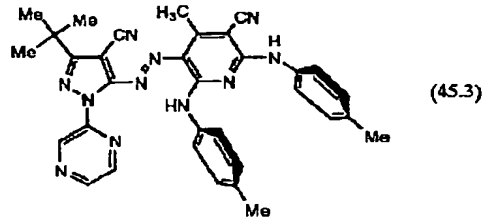
41

42

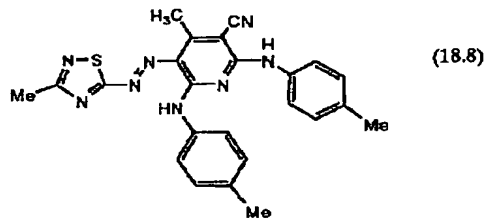
D13



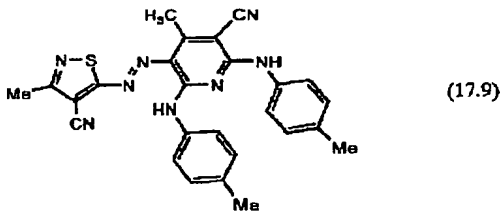
D14



REF1



REF2



【0088】一般式(AZ-1)、(AZ-2)で表されるアゾ染料は一般式(1)、(2)と同様の方法で合成することができる。

【0089】本発明に用いるアゾ染料は、N、N-ジメチルホルムアミド溶液（以下DMF溶液という）の分光吸収曲線における500nmから580nmに至る吸収帯内の最大吸光度bと、380nmから450nmに至る吸収帯内の最大吸光度aとの吸光度比 a/b が0.4未満であることが好ましい。本明細書においては、吸光度比は下記の条件のもとで得られる吸光度比を指している。すなわち、JIS Z 8120-86の定義に準拠する分光光度計によって、測定温度を15～30℃の範囲から選択し、測定セル長10mmとし、本発明のアゾ化合物を一定量（分子量に換算）秤量して、DMFで希釈して目的吸光度内（吸光度a及び吸光度bのいずれか大きい値が0.8～1.0の範囲内）に入るように希釈して分光吸収曲線を求め、求めた分光吸収曲線の500nmから580nmに至る吸収帯内の最大吸光度bと、380nm～450nmに至る吸収帯内の最大吸光度aとの比 a/b をもって吸光度比とする。

【0090】図1、図2は、DMFを用いて測定した結果である。図1本発明化合物D10と比較化合物REF1の吸収スペクトルの比較を示し、図2は本発明化合物D13と比較化合物REF2の吸収スペクトルの比較を示す。モル吸光係数は、D10：52000、D13：48000、REF1：34000、REF2：40000であった。図中、縦軸は吸光度(Abs)を、また横軸は波長(nm)を示す。図1に示したアゾ染料水溶液の分光吸収曲線は、500nmから580nmにおける最大吸光度bが1.0（0.8～1.0であればよい）になるようにDMFで希釈して測定されており、このときの380nm～450nmにおける最大吸光度aを読みとって本発明で規定した条件下での吸光度比 a/b が容易に求められる。

【0091】この吸光度比 a/b の値が1未満の本発明のアゾ染料であると、着色剤としての形成画像の色相（色再現性）がより良好な特性を有する。吸光度比 a/b の値が0.35未満であることがより好ましく、0.3以下であることが特に好ましい。

【0092】〔インクジェット記録用インク〕インクジ

(23)

43

ェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記アゾ染料を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0093】乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジェタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0094】浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0095】紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させ

44

る目的で使用される。紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号明細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0096】褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0097】防霉剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0098】pH調整剤としては、中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0099】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェット用インクの表面張力は20～60mN/mが好ましく、25～45mN/mがより好ましい。また本発明のインクジェット記録用インクの粘度

50

(24)

45

は、30mN/m以下が好ましい。更に20mN/m以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0100】消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0101】本発明のアゾ染料を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号等の各公報記載のように、色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号等の各明細書記載のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の染料を水性媒体中に分散することが好ましい。アゾ染料を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶媒、添加剤及びそれらの使用量は、上記公報等に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、アゾ染料を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。

【0102】分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式 (例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等)、超音波方式、高圧乳化分散方式 (高圧ホモジナイザー; 具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等) を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の公報等以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-9754

46

1号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報等に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0103】水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。水混和性有機溶剤の例には、アルコール (例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類 (例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体 (例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン (例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン) 及びその他の極性溶媒 (例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン) が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0104】本発明のインクジェット記録用インク100質量部中は、前記アゾ染料を0.2質量部以上10質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット記録用インクには、前記アゾ染料とともに、他の着色剤を併用してもよい。2種類以上の着色剤を併用する場合は、着色剤の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0105】本発明のインクジェット記録用インクは、

(25)

47

単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分（以降カプラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノ系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0106】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料などのようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0107】これらの各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0108】〔インクジェット記録方法〕本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-33794

48

7号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0109】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用してもよい。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号、同2000-299465号、同2000-297365号の各明細書に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0110】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートの内いずれであってもよく、支持体の厚みは10～250 μ m、坪量は10～250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化处理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0111】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミ

(26)

49

ン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0112】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキシサイド、ポリアルキレンオキシサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらのなかでも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0113】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0114】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが好適であ

50

る。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0115】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0116】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0117】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0118】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

(27)

51

【0119】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0120】本発明のインクは、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0121】〔カラートナー〕本発明の染料を導入するカラートナー用バインダー樹脂としてはトナー用に一般に使用される全てのバインダーが使用できる。例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン／アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。トナーに対して流動性向上や帯電制御等を付与する目的で、無機微粉末、有機微粒子を外部添加してもよい。表面をアルキル基含有のカップリング剤等で処理したシリカ微粒子、チタニア微粒子が好ましく用いられる。なお、これらは数平均一次粒子径が10～500nmのものが好ましく、さらにはトナー中に0.1～20質量%添加するのが好ましい。

【0122】離型剤としては、トナー用に従来使用されている離型剤は全て使用することができる。具体的には、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体等のオレフィン類、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等があげられる。これらの添加量はトナー中に1～5質量%添加することが好ましい。

【0123】荷電制御剤としては、必要に応じて添加してもよいが、発色性の点から無色のものが好ましい。例えば4級アンモニウム塩構造のもの、カリックスアレン構造を有するものなどがあげられる。

【0124】キャリアとしては、鉄・フェライト等の磁

52

性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒径で30～150μmが好ましい。

【0125】本発明のトナーが適用される画像形成方法としては、特に限定されるものではないが、例えば感光体上に繰り返しカラー画像を形成した後に転写を行い画像を形成する方法や、感光体に形成された画像を逐次中間転写体等へ転写し、カラー画像を中間転写体等に形成した後に紙等の画像形成部材へ転写しカラー画像を形成する方法等があげられる。

【0126】〔感熱転写材料〕本発明の感熱記録材料は、支持体上に本発明の染料をバインダーとともに塗設したインクシート、及び画像記録信号に従ってサーマルヘッドから加えられた熱エネルギーに対応して移行してきた染料を固定する受像シートから構成される。インクシートは、上記染料をバインダーと共に溶剤中に溶解することによって、あるいは溶媒中に微粒子状に分散させることによってインク液を調製し、該インクを支持体上に塗布して適宜に乾燥することにより形成することができる。用いることができるバインダー樹脂、インク溶媒、支持体、更には受像シートについては、例えば特開平7-137466号公報に記載されたものを好ましく用いることができる。

【0127】該感熱記録材料をフルカラー画像記録が可能な感熱記録材料に適用するには、シアン画像を形成することができる熱拡散性シアン染料を含有するシアンインクシート、マゼンタ画像を形成することができる熱拡散性マゼンタ染料を含有するマゼンタインクシート、イエロー画像を形成することができる熱拡散性イエロー染料を含有するイエローインクシートを支持体上に順次塗設して形成することが好ましい。また、必要に応じて他に黒色画像形成物質を含むインクシートがさらに形成されていてもよい。

【0128】〔カラーフィルター〕カラーフィルターの形成方法としては、初めにフォトレジストによりパターンを形成し、次いで染色する方法、或いは特開平4-163552号、特開平4-128703号、特開平4-175753号等の各公報で開示されているように、着色剤を添加したフォトレジストによりパターンを形成する方法がある。本発明の染料をカラーフィルターに導入する場合に用いられる方法としては、これらのいずれの方法を用いてもよいが、好ましい方法としては、特開平4-175753号や特開平6-35182号公報に記載されている方法、即ち、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、着色剤及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物を基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、上記ポジ型レジストパターンを全面露光し、次いで露光後のポジ型レジストパターンを硬化させることからなるカラーフィルターの形成

(28)

53

方法を挙げることができる。また、常法に従いブラックマトリックスを形成させ、RGB原色系あるいはY、M、C補色系カラーフィルターを得ることができる。

【0129】この際使用する熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、及び溶剤とそれらの使用量については、前記公開特許公報に記載されているものを好ましく使用することができる。

【0130】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明*

ーインク液Aの組成ー

- ・本発明のアゾ化合物（例示化合物a-26）
- ・ジエチレングリコール
- ・尿素
- ・グリセリン
- ・トリエチレングリコールモノブチルエーテル
- ・トリエタノールアミン
- ・ベンゾトリアゾール
- ・サーフィノール465
- ・PROXEL XL

10

8.5 g/L
150 g/L
37 g/L
130 g/L
130 g/L
6.9 g/L
0.08 g/L
10 g/L
3.5 g/L

【0131】アゾ染料を、下記表15に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B～Lを調製した。

【0132】（画像記録及び評価）インク液A～Lを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）で、フォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード）に画像を記録した。得られた画像について、色相と光堅牢性および耐オゾンガス性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表15に示す。下記表15中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。

【0133】光堅牢性については、記録した直後の画像濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター（アトラスC.165）を用いて、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を7日間照射した後、再び画像濃度Cfを測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率（ $\{(Ci - Cf) / Ci\} \times 100\%$ ）を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310T

54

*するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例1】

（水性インクの調製）下記の成分に脱イオン水を加えて1Lとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した後、必要に応じてKOH 10mol/LにてpH=9に調整し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、インク液Aを調製した。

R）を用いて測定した。色素残存率は、反射濃度が1、1.5、及び2.0の3点で測定した。評価結果を下記表15に示す。下記表14中、いずれの濃度においても色素残存率が80%以上の場合を○、2点が80%未満の場合を△、すべての濃度で80%未満の場合を×として示した。

【0134】耐オゾンガス性については、記録した直後の画像を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合を○、1又は2点が70%未満を△、全ての濃度で70%未満の場合を×として、三段階で評価した。

【0135】

【表15】

30

(29)

55

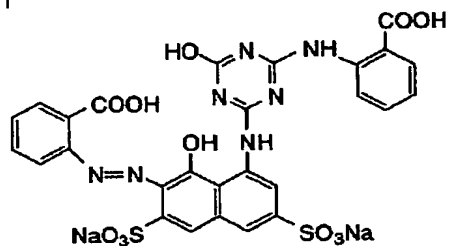
56

インク	染料	色相	光堅牢性	耐オゾンガス性
A(本発明)	a-26	○	○	○
B(")	a-27	○	○	○
C(")	a-28	○	○	○
D(")	a-29	○	○	○
E(")	b-5	○	○	○
F(")	b-8	○	○	○
G(")	c-2	○	○	○
H(")	c-3	○	○	○
I(比較例)	比較染料 1	△～○	×	×
J(")	" 2	×	△	×
K(")	" 3	△	△	×
L(")	" 4	○	△	×

【0136】

【化17】

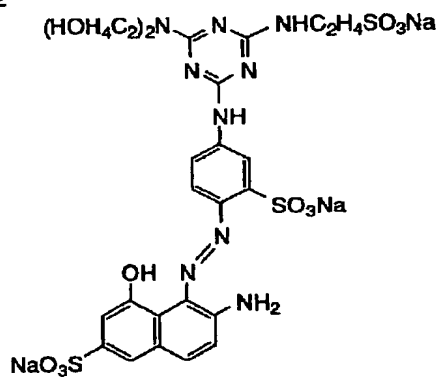
比較染料1



【0137】

【化18】

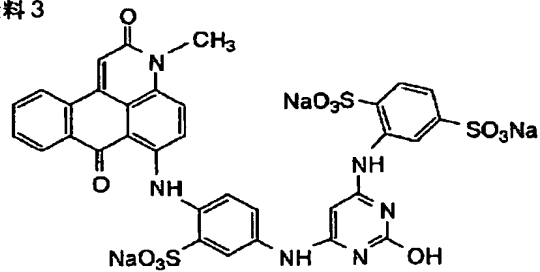
比較染料2



(30)

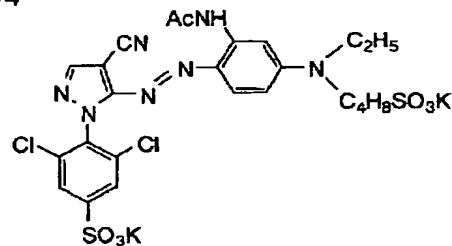
57

比較染料 3



58

比較染料 4



【0138】表15に示すように、本発明のインク液A～Hから得られたマゼンタ画像は、比較インク液I～Lから得られたマゼンタ画像よりも鮮明であった。また、本発明のインク液A～Hを用いて得られた画像は、光堅牢性、耐オゾンガス性が優れていた。

【0139】更に、インク液A～Hを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）により、スーパーファイン専用光沢紙（MJ A4S3P、セイコーエプソン（株）製）に画像を記録した。得られた画像の色相と光堅牢性を評価したところ、いずれも表14と同様の結果が得られた。

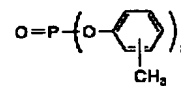
【0140】〔実施例2〕

（試料201の作製）アゾ染料（具体例b-1；油溶性染料）4.83g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04gを、下記高沸点有機溶媒（s-2）4.22g、下記高沸点有機溶媒（s-11）5.63g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL 465（Air Products & Chemical社）7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

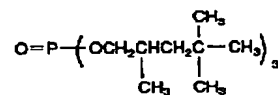
【0141】

【化19】

S-2



S-11



【0142】（試料202～210の作製）試料201のアゾ染料（具体例b-1；油溶性染料）を下記表15のアゾ染料（油溶性染料）に変更した以外は、試料201と同様に試料202～210を作製した。こうして得られた試料201～210の乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定した。この結果を下記表16に示す。

【0143】（画像記録及び評価）インク試料201～210及び比較試料（インクI～L）について下記評価を行った。その結果を下記表16に示す。尚、表16において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製；PM-700C）でフォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製；インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で評価したものである。

【0144】＜色調＞記録した画像の390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE L*a*b*色空間系に基づいて、a*、b*を算出した。マゼンタとして好ましい色調を下記のように定義し、下記A、B、Cの三段階評価を行った。

【0145】好ましいa*：76以上、

好ましいb*：-30以上0以下

A：a*、b*ともに好ましい領域

B：a*、b*の一方のみ好ましい領域

C：a*、b*のいずれも好ましい領域外

(31)

59

【0146】＜紙依存性＞前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

【0147】＜耐水性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階評価した。

【0148】＜耐光性＞前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC. I 65）を用いて、キセノン光（85000lx）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点*

60

*で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1または2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階評価した。

【0149】＜耐オゾン性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階評価した。

【0150】

【表16】

試料	染料	平均粒子 サイズ(nm)	色調	紙 依存性	耐水性	耐光性	耐 オゾン性
201	a-21	55	A	A	A	A	A
202	a-22	48	A	A	A	A	A
203	a-23	63	A	A	A	A	A
204	a-24	58	A	A	A	A	A
205	a-25	70	A	A	A	A	A
206	b-1	73	A	A	A	A	A
207	b-3	72	A	A	A	A	A
208	c-4	53	A	A	A	A	A
209	c-5	52	A	A	A	A	A
210	e-1	68	A	A	A	A	A
インク I	比較染料 1	—	B	B	B	B	C
J	"	2	—	B	B	A~B	B
K	"	3	—	B	B	B	B
L	"	4	—	A~B	B	A~B	C

【0151】表16から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性に優れるものであった。

【0152】〔実施例3〕実施例2で作製した同ジインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例2と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が得られた。

【0153】〔実施例4〕本発明の染料（a-16）3質量部、トナー用樹脂〔スチレン-アクリル酸エステル共重合体；商品名 ハイマーTB-1000F（三洋化成製）〕100質量部をボールミルで混合粉碎後、150℃に加熱して熔融混和を行い、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に分級して1~20マイクロを選

一鉄粉（商品名 EFV250/400；日本鉄粉製）900部を均一に混合し現像剤とした。同様に、表17に示す着色剤を、染料の場合は3質量部、顔料の場合は6質量部使用した以外は同様にしてサンプルを調製した。これらの現像剤を用いて乾式普通紙電子写真複写機〔商品名 NP-5000；キヤノン（株）製〕で複写を行った。

【0154】評価テストは、本発明のカラートナーを用いた現像剤によって上記画像形成方法により紙およびOHP上に、それぞれ反射画像（紙上の画像）および透過画像（OHP画像）を作製し、以下に示す方法で実施した。なお、トナー付着量は 0.7 ± 0.05 (mg/cm²) の範囲で評価した。

【0155】得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表17に示す。下記表17中、○は色相が最良；△は良好であったこと

(32)

61

を示し、×は色相が不良であったことを示す。光堅牢性については、記録した直後の画像濃度 C_i を測定した後、ウェザーメーター（アトラスC. 165）を用いて、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を5日間照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率（ $\{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100\%$ ）を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定した。評価結果を下記表17に示す。下記表16中、色素残存率が90%以上の場合を○、90～80%の場合を△、80%未満の場合を×として示した。

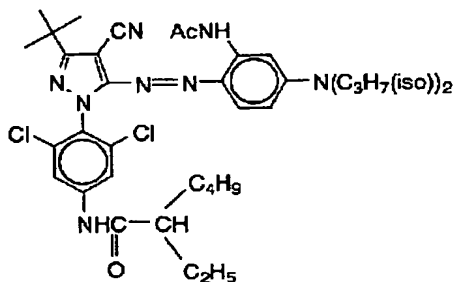
*

	色素番号	色相	光堅牢性	透明性
本発明	a-16	○	○	○
本発明	a-17	○	○	○
本発明	a-1	○	○	○
本発明	b-2	○	○	○
比較例1	比較色素5	○	×	○
比較例2	比較色素6	△	△	△
比較例3	C.I.Pigment Red 57:1	×	○	×
比較例4	C.I.Pigment Red 122	×	○	×

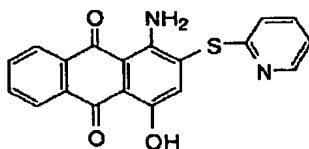
【0158】

【化20】

比較染料5



比較染料6

特開平7-209912の
実施例1の化合物

熱転写色素供与層用塗料組成物：

染料b-2	10ミリモル
ポリビニルブチラール樹脂	3g
(電気化学製デンカブチラール5000-A)	
トルエン	40cc
メチルエチルケトン	40cc
ポリイソシアネート(武田薬品製 タケネートD110N)	0.2cc

次に、上記染料b-2を表18に記載の他の染料に変え 50 た以外は、上記と同様にして、本発明の熱転写色素供与

62

*【0156】OHP画像の透明性については下記方法にて評価した。日立製作所製「330型自記分光光度計」によりトナーが担持されていないOHP用シートをリファレンスとして画像の可視分光透過率を測定し、650nmでの分光透過率を求め、OHP画像の透明性の尺度とした。分光透過率が80%以上を○、70～80%を△、70%以下を×とした。以上の、結果を表17に示す。

【0157】

【表17】

【0159】表17から明らかなように、本発明のカラートナーを用いることにより忠実な色再現と高いOHP品質を示すので、本発明のカラートナーはフルカラートナーとして使用するのに適している。さらに耐光性が良好なので長期にわたって保存ができる画像を提供することが可能である。

30 【0160】〔実施例5〕

<熱転写色素供与材料の作成>支持体として裏面に耐熱滑性処理が施された厚さ6μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人製）を使用し、フィルムの表面上に下記組成の熱転写色素供与層用塗料組成物をワイヤーコーティングにより乾燥時の厚みが1.5μmとなるように塗布形成し、熱転写色素供与材料（5-1）を作成した。

(33)

63

材料及び比較用熱転写色素供与材料(5-2)～(5-5)をそれぞれ作成した。

【0161】(熱転写受像材料の作成) 支持体として厚み150 μ mの合成紙(王子油化製YUPO-FPG-150)を用い、表面に下記受像層用塗料組成物をワイ *

受像層用塗料組成物:

ポリエステル樹脂(東洋紡製バイロン-280)	22 g
ポリイソシアネート(大日本インキ化学製KP-90)	4 g
アミノ変性シリコンオイル(信越シリコン製KF-857)	0.5 g
メチルエチルケトン	85 cc
トルエン	85 cc
シクロヘキサノン	15 cc

【0162】上記のようにして得られた熱転写色素供与材料(5-1)～(5-5)と熱転写受像材料とを、熱転写色素供与層と受像層とが接するようにして重ね合わせ、熱転写色素供与材料の支持体側からサーマルヘッドを使用し、サーマルヘッドの出力0.25W/ドット、パルス巾0.15～1.5ミリ秒、ドット密度6ドット/mmの条件で印字を行い、受像材料の受像層にマゼンタ色の染料を像状に染着させたところ、転写むらのない鮮明な画像記録が得られた。次に、上記のようにして得ら ※

64

*ヤーバーコーティングにより乾燥時の厚さが8 μ mとなるように塗布して熱転写受像材料を作製した。乾燥は、ドライヤーで仮乾燥後、温度100℃のオーブン中で30分間行った。

※れた記録済の各熱転写受像材料を5日間、Xeライト(17000ルクス)で照射し、色像の光安定性(光堅牢性)を調べた。ステータスA反射濃度1.0を示す部分の照射後のステータスA反射濃度を測定し、照射前の反射濃度1.0に対する残存率(百分率)でその安定度を評価した。結果を表18に記した。

【0163】

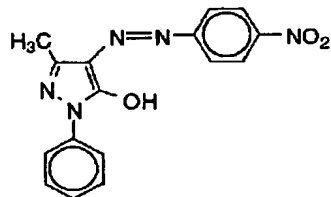
【表18】

熱転写色素供与材料	染料	最大濃度	光堅牢性	備考
5-1	b-2	1.8	91%	本発明
5-2	b-6	1.7	89%	"
5-3	a-16	1.6	92%	"
5-4	a-19	1.6	90%	"
5-5	比較染料7	1.8	52%	比較例

【0164】

【化21】

比較染料7



【0165】上記のように、本発明の染料を用いた熱転写色素供与材料から受像層に転写された画像は色相が鮮であり、比較用の染料を用いた場合と比較して、光堅牢性に優れていた。

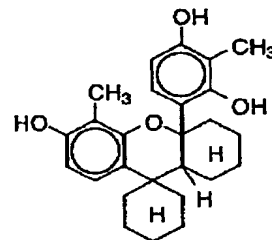
【0166】【実施例6】以下の方法でカラーフィルターを製造した。シリコンウエハーに熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、染料及び溶剤を含むポジ型レジスト組成物をスピコートし、加熱により溶剤を蒸発させた後、マスクを通して露光を行い、キノンジアジド化合物を分解させた。必要により、加熱後、現像してモザイクパターンを得た。露光は日立製作所(株)製i線露光ステッパーHITACHI LD-5010-i(NA=0.40)により行った。又、現像液は住友化学工業(株)製SOPD又はSO

PD-Bを用いた。

30 【0167】(ポジ型レジスト組成物の調製) m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド(反応モル比=5/5/7.5)混合物から得られたクレゾールノボラック樹脂(ポリスチレン換算重量平均分子量4300)3.4質量部、下式

【0168】

【化22】



【0169】で示されるフェノール化合物を用いて製造されたo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(平均2個の水酸基がエステル化されている)1.8質量部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン0.8質量部、乳酸エチル20質量部及び表19に示す染料1質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。

50 【0170】(カラーフィルターの作製) 得られたポジ

(34)

65

型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、100℃で加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して0.8μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃で15分加熱してマゼンタの補色系カラーフィルターを得た。

【0171】（比較用カラーフィルターの作製）上記実施例で用いた本発明のマゼンタ染料に変えて、チバガイギー社製オラゾールピンク（マゼンタ染料）1質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、アルカリ現像して1μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃で10分加熱して*

	染料	吸収特性	光堅牢性
本発明	a-16	○	92%
"	b-2	○	88%
"	c-3	○	87%
"	e-5	○	85%
比較例	オラゾールピンク	△	67%

○:良好

△:何とか許容できる

×:許容できない

【0174】表19に示される結果より、以下のことが明らかである。比較用カラーフィルターと比べて、本発明の染料を用いたカラーフィルターは、スペクトルの短波側、長波側の切れが急峻であり、色再現性に優れる。また、比較化合物に対し光堅牢性が優れている。

【0175】

【発明の効果】本発明の画像形成用着色組成物は、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な染料を用いているので、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与えることができる。特に、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルター、各種繊維の染色の為の染色液などの調製に好ましく用いられる。本発明の上記着色組成物を用いたインクジェット記録用インク及びイ

66

* 比較用マゼンタカラーフィルターを得た。

【0172】（評価）得られたマゼンタカラーフィルターの透過スペクトルを測定し、色再現上重要なスペクトルの短波側、長波側の切れを相対評価した。スペクトルを重ねて長波側、短波側共に切れが急峻の場合を○とし、どちらか一方のみが急峻の場合を△とし、どちらも急峻でない場合を×とし、三段階評価を行った。また、ウェザーメーター（アトラスC. I 65）を用いて、キセノン光（85000lx）を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を測定し、色素残存率で光堅牢性を評価した。結果を表19に示した。

【0173】

【表19】

ンクジェット記録方法は、良好な色相を有し、しかも光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができる。本発明の上記着色組成物から形成された感熱記録材料は、光堅牢性に優れ、色相が鮮な画像を与える。本発明の上記着色組成物から形成されたカラートナーは、光堅牢性に優れ、忠実な色再現と高いOHP品質を示す。また、本発明の上記着色組成物から形成されたカラーフィルターは、色再現性および光堅牢性に優れる。

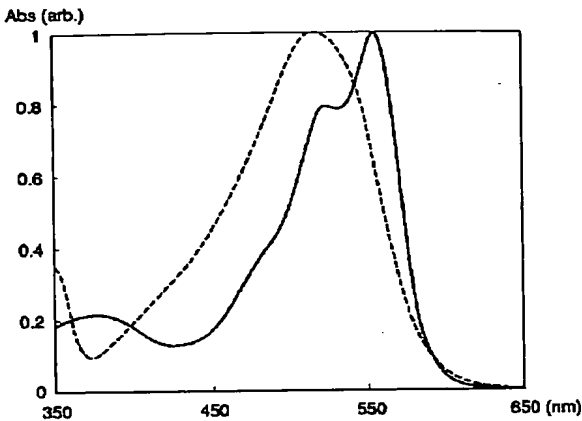
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明化合物D10と比較化合物REF1の吸収スペクトルの比較を示す。実線はD10を、波線はREF1について各々測定されたスペクトルである。

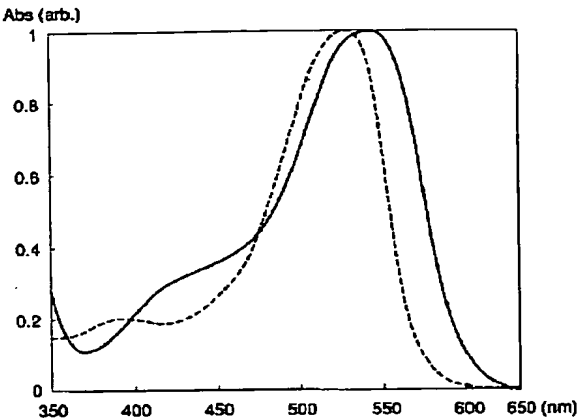
【図2】本発明化合物D13と比較化合物REF2の吸収スペクトルの比較を示す。実線はREF2を、波線はD13について各々測定されたスペクトルである。

(35)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7		識別記号	F I	テーマコード* (参考)	
C 0 9 B	29/42		G 0 2 B	5/20	1 0 1
	67/20			5/22	4 J 0 3 9
G 0 2 B	5/20	1 0 1	B 4 1 J	3/04	1 0 1 Y
	5/22		G 0 3 G	9/08	3 6 1
G 0 3 G	9/09		B 4 1 M	5/26	1 0 1 K
(72)発明者 田中 成明			(72)発明者 市嶋 靖司		
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真		
フィルム株式会社内			フィルム株式会社内		
(72)発明者 大松 禎			(72)発明者 荻山 勝志		
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真		
フィルム株式会社内			フィルム株式会社内		
(72)発明者 矢吹 嘉治			F ターム (参考)		
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真			2C056 EA13 FC02		
フィルム株式会社内			2H005 AA06 AA21 CA21		
			2H048 BA02 BA48 BA57 BA64 BB02		
			BB42 CA04 CA14 CA19		
			2H086 BA15 BA33 BA56		
			2H111 AA27 BA39		
			4J039 BC33 BC40 BC50 BE02		